

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-328341

(43)Date of publication of application : 27.11.2001

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

(21)Application number : 2000-148101

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 19.05.2000

(72)Inventor : NAKAHARA KATSUMASA

ABE JOKA

KIN YOSHINORI

## (54) RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a recording medium, which has high lustrous properties, a high color density and an excellent ink absorbency.

SOLUTION: This recording medium is obtained by forming a surface layer, which is mainly made of spherical particles having the average particle diameter of primary particles of 1 to 100 nm and each having the refractive index of 1.65 or higher under the condition that the glossiness of the surface of the recording medium according to JIS Z 8741 is set to be 50 or higher when an incident angle is 20° and 65 or higher when an incident angle is 60°.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.03.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

-

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-328341

(P2001-328341A)

(43) 公開日 平成13年11月27日 (2001.11.27)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

B 4 1 M 5/00

識別記号

F I

B 4 1 M 5/00

サーチワード (参考)

B 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-143101(P2000-143101)

(22) 出願日 平成12年5月19日 (2000.5.19)

(71) 出願人 000030044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 中原 勝正

千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内

(72) 発明者 安部 誠塾

千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内

(74) 代理人 100090918

弁理士 泉名 謙治 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 高い光沢性を有し、色濃度が高く、かつインク吸収性に優れた記録媒体の提供。

【解決手段】 基材上に、一次粒子の平均粒子直径が1～100nmで、屈折率が1.65以上の球状粒子を主成分とする表面層を有し、かつ表面の光沢度がJIS Z 8741に定められる20°光沢度として50以上で、かつ60°光沢度が65以上である記録媒体。

(2)

特開2001-328341

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】基材上に、一次粒子の平均粒子直径が1～100nmで、屈折率が1.65以上の球状粒子を主成分とする表面層を有し、かつ表面の光沢度がJIS 28741に定められる20°光沢度として50以上で、かつ60°光沢度として65以上であることを特徴とする記録媒体。

【請求項2】前記球状粒子がアスペクト比として、0.9～1.0を有し、かつ表面層の厚みが、0.1～10μmである請求項1に記載の記録媒体。

【請求項3】前記球状粒子がγ-アルミナ粒子であり、その一次粒子の平均粒子直径が20～50nmである請求項1または2に記載の記録媒体。

【請求項4】前記基材と表面層の間に、厚さ5～100μmのベーマイトを主成分とする多孔質層を有する請求項1、2または3に記載の記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面が高光沢性を有し、高い色濃度で、かつインク吸収性に優れた、特にインクジェットプリンター用に好適な記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子スチルカメラやコンピュータの普及とともに、それらの画像を紙面などに記録するためのハードコピーの技術が発達してきている。ハードコピーの記録方式には、銀塩写真によって画像を表示したディスプレイを直接撮影するもののほか、昇華型熱転写方式、インクジェット方式など多種多様である。

【0003】これらのうちインクジェット方式によるプリンターは、ノズルから記録媒体に向けて染料または顔料と多量の溶媒とからなるインク液滴を高速で射出するものであり、装置が比較的小型であり、フルカラー化が容易なことや印字騒音が低いことなどから、めざましい普及を遂げている。

【0004】特に、近年、染料のフォトインクを用いたプリンターが上市され、銀塩写真に匹敵する画像が得られるようになってきている。また、染料インクでは耐水性の点で不充分であることから顔料インクを用いたインクジェットプリンターも上市されてきている。

【0005】これら染料または顔料インクを使用するインクジェットプリンター用の記録媒体としては、インクを速やかに吸収し、鮮明な画像を得るために、紙やフィルムなどの基材上にシリカやアルミナ水合物やアルミナなどの無機微粒子とポリビニルアルコールなどのバインダーとからなる多孔質のインク受容層を設けたものが知られている（特開平2-276670号公報など参照）。

【0006】これらの記録媒体はインク吸収性と印刷した画像の鮮明性の点では優れているが、表面光沢性や色

2

濃度の点では、未だ満足できず、更なる改良の余地がある。従来、表面の光沢度の高い記録媒体を得るためには、カレンダー処理や鏡面ロールや平滑性の高い樹脂フィルムを圧接するなどの二次加工処理方法が知られているが、これらの処理を行っても、なお、必ずしも充分とはいえなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来のような二次加工処理をしなくても、高い表面光沢性を有し、また、色濃度も高く、かつインク吸収性にも優れた記録媒体を提供することにある。

【0008】

【問題を解決するための手段】本発明は、基材上に、一次粒子の平均粒子直径が1～100nmで、屈折率が1.65以上の球状粒子を主成分とする表面層を有し、かつ表面の光沢度がJIS 28741に定められる20°光沢度として50以上で、かつ60°光沢度として65以上であることを特徴とする記録媒体を提供する。

【0009】本発明によれば、二次加工処理をしなくても、高い表面光沢性を有するとともに、高い色濃度および優れたインク吸収性を有する記録媒体が提供されるが、これは、表面層を形成する粒子の平均粒子直径、球状度および屈折率の組み合わせによって達成されることが本発明者によって見出された。例えば、粒子の球状度が小さいと、屈折率が高くとも十分な光沢度が得られなく、一方、球状度が大きくとも、屈折率が小さいと、高い光沢度は得られない。また、粒子が大き過ぎる場合、層の平滑性や透明度が小さくなり、表面の光沢度が低下して、画像の色濃度が低下してしまうと、粒子が小さ過ぎる場合には、インクの吸収性が低下してしまうことが判明した。

【0010】かくして、本発明の目的達成のためには、表面層を形成する粒子の平均粒子直径、球状度および屈折率の所定範囲の組み合わせが必要である。以下に、本発明について、さらに詳しく説明する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の記録媒体は、上記のように、高い表面光沢性を有しているものであるが、その光沢度は、JIS 28741に定められた方法によって測定される。即ち、本発明の記録媒体の表面の光沢度は、JIS 28741による、20°光沢度として、50以上、60°光沢度として、65以上である。特に、本発明の記録媒体は、このような大きな光沢度を有する平滑な表面を有するにも拘わらず、インク吸収度の低下を起さないばかりか色濃度の上昇が達成されることは極めて特徴的なことである。

【0012】このような本発明の記録媒体は、表面層を形成する粒子についての球状度、平均粒子直径、および屈折率の組み合わせによって達成される。

【0013】即ち、本発明では、かかる粒子は球状粒子

(3)

特開2001-328341

3

であることが必要である。球状粒子は、可及的に真球に近い粒子の方が、平滑な表面が得られ易く、さらには層が鋭利なものに接触した場合に傷がつきにくい機能（耐擦傷性）も付与できるので好ましい。球状粒子の程度は、粒子のアスペクト比（長径と短径の比）によって表すことができるが、本発明では、アスペクト比として、好ましくは、0.9～1.0であるのが好ましい。アスペクト比が、上記範囲より小さいと、平滑性が悪く、屈折率の高い粒子であっても目的とする十分な光沢度が得られない。なかでもアスペクト比が、0.95～1.0の粒子が適切である。

【0014】また、球状粒子の屈折率は、本発明では1.65以上が必要である。屈折率が1.65より小さいと粒子が球状であっても実質的に目的とする光沢度の高い記録媒体が得られない。なかでも、屈折率は、1.70以上が好ましい。なお、本発明で屈折率とは、粒子の材質の屈折率をいう。

【0015】球状粒子の大きさは、その一次粒子として、平均粒子直径が1～100nmであることが必要である。平均粒子直径が小さすぎるとインク吸収性が悪くなり、一方、大きすぎると球状粒子を含む層の平滑性が悪くなり、かつ透明性も悪くなって画像の色濃度が低下する。なかでも、平均粒子直径が20～50nmが適切である。なお、表面層における球状粒子は、このような大きさの一次粒子がその形態で存在するほかに、かかる1次粒子が凝集した2次またはそれ以上の凝集した形態で含まれていてもよい。

【0016】このような表面層を形成する球状粒子としては、無機粒子が好ましいが、それらの製造方法は特に限定されず、気相法や液相法によって容易に得ることができる。その好ましい例としては、 $\gamma$ -アルミナ（ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、屈折率1.7）、 $\alpha$ -アルミナ（ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、屈折率1.8）、二酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ 、屈折率2.6）、三酸化二鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、屈折率2.9）、酸化セリウム（ $\text{CeO}_2$ 、屈折率2.2）、酸化マンガン（ $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、屈折率2.5）、などがある。なかでも、例えば、気相法で得られる、 $\gamma$ -アルミナの真球状粒子は透明性の高い層を形成することができるので特に好ましい。

【0017】本発明の記録媒体は、このような球状粒子をバインダーとともに混合して塗工液とし、この塗工液を基材上に直接に、または基材上に別の層を設けた後、その層の上に乾燥後の厚みが好ましくは、0.1～10 $\mu\text{m}$ となるように塗布・乾燥することによって得られる。かかる表面層の厚みは、上記範囲より薄すぎると光沢度の向上が小さくなり、また厚すぎるとインク吸収性が悪くなる。なかでも、表面層の厚みは0.3～4 $\mu\text{m}$ が適切である。

【0018】本発明における上記表面層は、上記球状粒子を主成分とするものであるが、光沢度などが損なわれ

4

ない範囲で他の粒子を含んでいても差し支えない。球状粒子と混合する上記バインダーとしては、特に限定されず、でんぷん及びその変性物、ポリビニルアルコールまたはその変性物（珪素含有ポリビニルアルコールなど）、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、SBRラテックス、NBRラテックス、ポリビニルピロリドンなどが挙げられる。バインダーの濃度としては、少なすぎると層の強度が弱くなり、多すぎるとインク吸収性が悪くなるので、球状粒子とバインダーとの固形分質量比として、100：5～50であることが好ましい。

【0019】また、塗布方法としては、例えば、ダイコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーターなど通常の方法を適宜用いることができる。上記表面層が形成される基材としては、特に限定されないが、好ましくは、ポリエチレンテレフタレート（以下、PETともいう。）ポリ塩化ビニルなどの樹脂のフィルム、上質紙、和紙、写真用紙、写真原紙、合成紙などの紙、さらには、布、ガラス、金属、皮革、木材、陶磁器などが使用できる。

【0020】本発明においては、上記の表面層を形成する塗工液を基材上に直接塗布・乾燥しても形成してもよいし、または基材上に別の層を設けた後に塗布・乾燥してもよい。本発明において、上記基材上に表面層との間に設ける別の層としては、特に限定されないが、特にインクの吸収性に優れたインク受容層を設けるのが好ましい。この場合のインク受容層の細孔構造は、好ましくは実質的に1～50nmの半径を有する細孔を有し、その平均細孔半径は、好ましくは5～30nm、特に5～15nmであり、細孔容積は好ましくは0.3～2.0cc/g、特に0.5～1.5cc/gであるのが適切である。このような細孔構造を有する受容層は、十分な吸収性を有しかつインク受容層の透明性も良好に確保できる。インク受容層の透明性が高いほど、色濃度が高く高品質な画像を得ることができる。

【0021】このようなインク受容層としては、シリカやアルミナ水和物やアルミナなどの無機微粒子とポリビニルアルコールなどのバインダーとからなる多孔質層が好適に使用できる。特にアルミナゾル、またはアルミナ水和物粉末を用いたインク受容層は、透明性とインク吸収性に優れた記録媒体が得られるので特に好ましい。なかでも、色素を良く吸収定着することなどからベーマイトからなる受容層が好ましい。ここで、ベーマイトとは、 $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ （ $0 \leq x < 2$ ）の組成式で表されるベーマイト構造を有するアルミナ水和物である。ベーマイトからなる多孔質層は通常微細な1次粒子が凝集して形成された2次あるいはそれ以上の凝集体からなる構造を有している。

【0022】インク受容層の基材への塗工法としては、

(4)

特開2001-328341

5

層の厚さとして、5～100 $\mu$ mが好ましく、特に20～50 $\mu$ mが適切である。基材上に、インク受容層を形成する方法としては、上記のような無機粒子にバインダーと溶媒を加えて好ましくはゾル状塗工液にし、これを基材に塗布した後乾燥する方法が好ましい。塗布方法やバインダーとしては、前記した表面層の形成と同様の方法が適用できる。

【0023】本発明の記録媒体は、上記したように、インクジェットプリンター用の記録媒体として、好適であるが、熱転写などの他の記録媒体としても使用できる。

【0024】

【実施例】以下に本発明の実施例及び比較例を示すが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下において、例1は、本発明の実施例であるが、例2および例3は本発明の比較例である。

【例1】アルミナゾルとして、特開平10-231120号公報の実施例1の方法、すなわち、95℃に加熱したポリ塩化アルミニウムと水からなる液にアルミン酸ナトリウム溶液を添加し、熟成したスラリーをイオン交換水で洗浄し、再び95℃に昇温し、酢酸を添加して、解膠と濃縮を行い、超音波振動を付与する方法に従ってアルミナゾルを得た。このアルミナゾルと、ポリビニルアルコール（信越化学株式会社製、商品名：MA26-GP）の水溶液と、ほう酸水溶液とを固形分質量比で100：10：0.22の比率で混合して塗工液とした。この塗工液をバーコーターを用いて、白色PETフィルム（帝人株式会社製、商品名：U2LY；厚さ100 $\mu$ m）の基材上に塗工後、70℃の箱型乾燥器で15分間乾燥し、厚さ30 $\mu$ mのペーマイトからなるインク受容層を形成した。次いで、球状粒子として、屈折率が1.7、一次粒子の平均粒子直径が33nmの $\gamma$ -アルミナ粉末（シーアイ化成株式会社製、商品名：超微粒子ナノテック）を用い、この粉末に水を加えた後、超音波分散機を用いて分散し、濃度8%の分散液を得た。この分散液と珪素含有ポリビニルアルコール（株式会社クラレ製、商品名：R-1130）の1%濃度の水溶液を、固形分質量比で100：10の比率で混合して塗工液とし、バーコーターを用いて、乾燥後の厚みが1 $\mu$ mとなるように上記ペーマイトからなるインク受容層上に塗工\*

6

した。次いで、70℃の箱型乾燥器で15分間乾燥し、さらに140℃のドラム乾燥器を用いて4分間乾燥した。かくして、表面層として、 $\gamma$ -アルミナからなる層を有する、インクジェット用記録シートを得た。

【0025】【例2】 $\gamma$ -アルミナ粉末からなる表面層を設けなかった以外は、例1と同様の方法で、白色PETフィルム上にアルミナゾルを含む層が形成されたインクジェット用記録シートを得た。なお、アルミナゾルは真球状粒子ではなく、また屈折率は1.6であった。

【0026】【例3】例1と同様の方法で、白色PETフィルム上に厚み30 $\mu$ mのアルミナ水和物を含む層を形成した。次いで、球状粒子として、屈折率が1.5、一次粒子の平均粒子直径が45nmのシリカゾル（触媒化成株式会社製、商品名：カタロイドSI-45P）を用い、このゾルにイオン交換水を加えて濃度8%に調整した後、珪素含有ポリビニルアルコール（株式会社クラレ製、商品名：R-1130）の1%質量濃度の水溶液を、固形分質量比で100：10の比率で混合して塗工液とし、バーコーターを用いて、乾燥後の厚みが1 $\mu$ mとなるように塗工した。次いで、70℃の箱型乾燥器で15分間乾燥した後、さらに140℃のドラム乾燥器を用いて4分間乾燥して、最上層にシリカ粒子からなる層を有する、インクジェット用記録シートを得た。

【評価方法】例1、例2および例3の記録シートについて、以下の評価を行った。結果を表1に示す。

（1）光沢度

ハンディー光沢度計（日本電色工業社製、商品名：PG-1M型）を用いて、20°、60°、85°光沢度を測定した。

（2）色濃度、インク吸収性

カラーインクジェットプリンター（セイコーエプソン社製、商品名：PM-750C）を用いて、専用光沢フィルムモードでブラック、シアン、マゼンタ、イエローの100%ベタを印字し、Gretag Macbethの色濃度計：Spectrolinoを用いて色濃度を測定した。インク吸収性については、ビーディングの無いものを○、あるものを×とした。

【0027】

【表1】

	光沢度			色濃度				インク 吸収性
	20°	60°	85°	ブラック	シアン	マゼンタ	イエロー	
例1	65	77	91	2.2	2.3	1.8	1.4	○
例2	10	30	54	2.0	2.1	1.7	1.2	○
例3	10	33	53	2.0	2.0	1.7	1.2	○

【発明の効果】本発明により、二次加工処理を必要とすることなく、表面の光沢度が、20°光沢度として50以上で、かつ60°光沢度として65以上の高い光沢性を有し、色濃度が高く、かつインク吸収性に優れた記録

媒体が得られる。このようにして得られる記録媒体は、染料インクや顔料インクのインクジェットプリンター用の記録媒体として好適である。

(5)

特開2001-328341

フロントページの続き

(72)発明者 金 喜則

千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式  
会社内

Fターム(参考) 2H086 BA13 BA16 BA32 BA41 BA45

JP 2001-328341 A5 2007.5.17

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第2部門第4区分  
【発行日】平成19年5月17日(2007.5.17)

【公開番号】特開2001-328341(P2001-328341A)  
【公開日】平成13年11月27日(2001.11.27)  
【出願番号】特願2000-148101(P2000-148101)  
【国際特許分類】

【手続補正書】  
【提出日】平成19年3月26日(2007.3.26)  
【手続補正1】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】特許請求の範囲  
【補正方法】変更  
【補正の内容】  
【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に、一次粒子の平均粒子直径が1～100nmで、屈折率が1.65以上の球状粒子を主成分とする表面層を有し、かつ表面の光沢度がJIS Z8741に定められる20°光沢度として50以上で、かつ60°光沢度として65以上であることを特徴とする記録媒体。

【請求項2】 前記基材と表面層の間に、厚さ5～100μmのベーマイトを主成分とする多孔質層を有する請求項1に記載の記録媒体。